

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **30 DEC. 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

30 JUIL 1998

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

98 09780-

DATE DE DÉPÔT

30/7/98

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Marie DUCREUX-BERTRAND
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
25, quai Paul Doumer
F-92408 COURBEVOIE CEDEX

n° du pouvoir permanent 13.02.1998 références du correspondant R 98108 /MDB téléphone 01 47 68 28 46

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande de brevet européen

☒ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE SYNTHÈSE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

RHODIA CHIMIE

Forme juridique

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande

n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

Marie DUCREUX-BERTRAND

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

R 98108

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

N° 98 09780 du 30.07.98

TITRE DE L'INVENTION :

**PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION
RADICALAIRE CONTROLEE**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

CORPART Pascale
3, Allée des Erables
95110 SANNOIS
France

ZARD Samir S.
6, Impasse des 4 Vents
91190 GIF-SUR-YVETTE
France

CHARMOT Dominique
10, rue Colette Audry
93310 LE PRE SAINT-GERVAIS
France

FRANCK Xavier
6, Allée de la résidence la peupleraie
94260 FRESNES EN FRANCE
France

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie, le 16 Novembre 1998


Marie DUCREUX BERTRAND

PROCEDE DE SYNTHESE DE POLYMERES A BLOCS PAR POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

La présente invention concerne un nouveau procédé de polymérisation radicalaire
5 donnant accès à des copolymères à blocs.

Les polymères à blocs sont habituellement préparés par polymérisation ionique.
Ce type de polymérisation présente plusieurs inconvénients :

- elle ne permet la polymérisation que de certains types de monomères apolaires,
10 notamment le styrène et le butadiène,

- elle requiert un milieu réactionnel particulièrement pur et des températures
souvent inférieures à l'ambiante de manière à minimiser les réactions parasites.

Les contraintes de mise en oeuvre sont donc sévères.

15 La polymérisation radicalaire présente l'avantage d'être mise en oeuvre facilement
sans que des conditions de pureté excessives soient respectées et à des températures
égales ou supérieures à l'ambiante. Cependant, jusqu'à récemment il n'existait pas de
procédé de polymérisation radicalaire permettant d'obtenir des polymères à blocs.

20 Depuis, un nouveau procédé de polymérisation radicalaire s'est développé : il
s'agit de la polymérisation radicalaire dite "contrôlée" ou "vivante". La polymérisation
radicalaire contrôlée procède par croissance par propagation de macroradicaux. Ces
macroradicaux, dotés d'un temps de vie très faible, se recombinent de façon irréversible
par couplage ou dismutation. Lorsque la polymérisation se déroule en présence de
25 plusieurs comonomères, la variation de composition du mélange est infiniment faible
devant le temps de vie du macroradical de sorte que les chaînes présentent un
enchaînement des unités monomères statistique et non un enchaînement séquencé.

Récemment des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée ont été mises
au point, dans lesquelles les extrémités de chaînes de polymères peuvent être
30 réactivées sous forme de radical par scission homolytique de liaison (par exemple C-O,
ou C-Halogène).

La polymérisation radicalaire contrôlée présente donc les aspects distinctifs
suivants :

- 35
1. le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
 2. les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui se traduit par :
 - une augmentation linéaire des masses moléculaires avec la conversion,
 - une distribution des masses resserrée,

3. la masse moléculaire moyenne est contrôlée par le rapport molaire monomère / précurseur de chaîne,

4. la possibilité de préparer des copolymères à blocs.

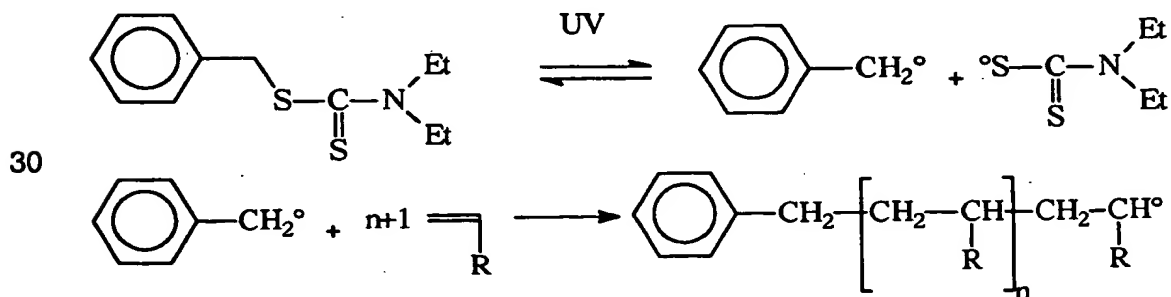
5 Le caractère contrôlé est d'autant plus marqué que la vitesse de réactivation des chaînes en radical est très grande devant la vitesse de croissance des chaînes (propagation). Il existe des cas où ce n'est pas toujours vrai (i.e. la vitesse de réactivation des chaînes en radical est supérieure ou égale à la vitesse de propagation) et les conditions 1 et 2 ne sont pas observées, néanmoins, il est toujours possible de préparer des copolymères à blocs.

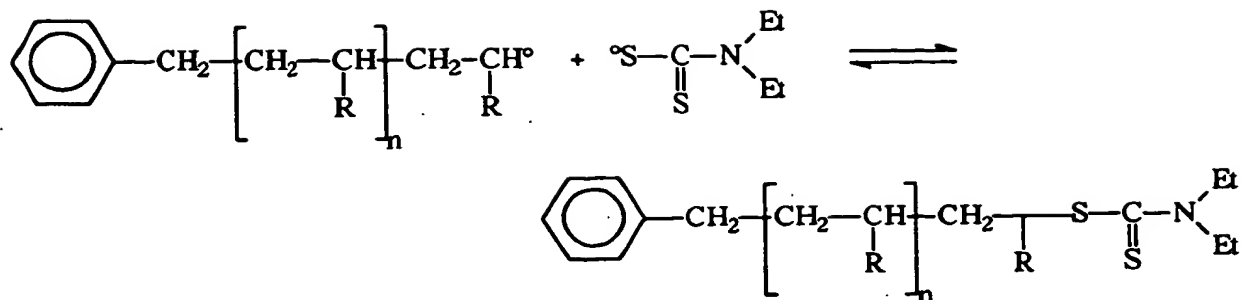
10

Plusieurs approches ont été décrites pour contrôler la polymérisation radicalaire. La plus couramment citée consiste à introduire dans le milieu des contre-radicaux qui se combinent de façon réversible avec les macroradicaux en croissance, comme par exemple les radicaux nitroxyes (Georges *et al.*, *Macromolecules*, 26, 2987,(1993)).
15 Cette technique est caractérisée par des température élevées pour labiliser la liaison C-O.

Une autre méthode appelée *Atom Transfer Radical Polymerization* fait appel à des sels de métaux de transition associés à des ligands organiques et un amorceur constitué généralement d'un halogénure organique ; le contrôle de la polymérisation est
20 rendu possible par la réversibilité de la liaison C-Halogène (Matyjaszewski K., *PCT WO 96/30421*). Un inconvénient de cette polymérisation est qu'il reste une quantité stoechiométrique de métal par chaîne.

Otsu (Otsu *et al.*, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, 3,127-132,(1982), Otsu *et al. ibid*, 3,123-140,(1982), Otsu *et al.*, *Polymer Bull.*, 7,45,(1984), *ibid*, 11,135,(1984), Otsu
25 *et al.*, *J.Macromol. Sci. Chem.*, A21,961,(1984), Otsu *et al.*, *Macromolecules*, 19,2087,(1989)), a montré que certains sulfures organiques, particulièrement les dithiocarbamates, permettaient sous irradiation UV de faire croître des chaînes de façon contrôlée, selon le principe :





Le principe repose sur la photolyse de la liaison C-S qui régénère le macroradical carboné, d'une part, et le radical dithiocarbamyl, d'autre part. Le caractère contrôlé de la réaction est dû à la réversibilité de la liaison C-S sous irradiation UV. Il est ainsi possible d'obtenir des copolymères à blocs. En revanche la constante d'équilibre de la réaction 1 ci-dessus n'est pas très grande par rapport à la vitesse de propagation ce qui a pour conséquence de générer des distributions en masses moléculaires relativement larges. Ainsi, l'indice de polydispersité ($Ip = Mw/Mn$) est compris entre 2 et 5 (Otsu *et al.*, 25,7/8,643-650,(1989)).

Les disulfures de xanthates et de dithiocarbamates sont eux-mêmes bien connus comme agents de transferts en polymérisation radicalaire conventionnelle en mode thermique et en présence d'amorceur, mais aucun n'a permis à ce jour de contrôler la polymérisation, encore moins de produire des copolymères à blocs.

Jusqu' à présent il était connu que les disulfures (tetra-alkylthiurame disulfure, diisopropylxanthate disulfure, mercaptobenzothiazole disulfure) étaient activables thermiquement ou sous irradiation UV, alors que les monosulfures (dithiocarbamates, xanthates substitués) étaient activables uniquement sous irradiation UV (Roha *et al.*, 20 *Macromol. Symp.*, 91, 81-92, (1995), Okawara *et al.*, Bull. of the Tokyo Inst. of Techn., n° 78, 1966).

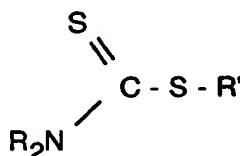
La polymérisation radicalaire contrôlée faisant appel à une source d'irradiation UV est cependant très difficile à mettre en œuvre, particulièrement d'un point de vue industriel, car la pénétration des photons UV dans le milieu de polymérisation est limitée, tant par des phénomènes d'absorption (la plupart des monomères éthyléniques absorbent dans la plage 210-280 nm), que par les phénomènes de diffusion dans les milieux dispersés (suspension, émulsion).

D'autre part, il a été montré (Turner *et al.*, *Macromolecules*, 23,1856-1859, (1990)) que la photopolymérisation en présence de dithiocarbamate génère du disulfure carbone et peut s'accompagner d'une perte de contrôle de la polymérisation.

Pour ces raisons, on cherche donc à développer une technique permettant d'accéder à des copolymères à blocs par un procédé sans irradiation UV, de préférence

par amorçage thermique. Or, à ce jour, aucun système de polymérisation radicalaire contrôlé n'a pu être mis en évidence avec des composés dithiocarbamates en l'absence de source UV.

- 5 Le document WO 98/01478 décrit un procédé de préparation de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée. Selon ce document, un tel procédé ne peut être mis en oeuvre à l'aide de composés, dits agents de transferts de chaîne, choisis parmi les dithiocarbamates, de formule générale :



10

- La polymérisation radicalaire contrôlée présente un avantage sur la polymérisation radicalaire conventionnelle lorsqu'il s'agit de préparer des chaînes de bas poids moléculaires et fonctionnalisées (télomères réactifs). De tels polymères sont recherchés pour des applications spécifiques telles que, par exemple, revêtements et adhésifs.

- 15 Ainsi, lorsque l'on cherche à synthétiser des chaînes greffées avec en moyenne 2 comonomères fonctionnels, la fraction de chaînes avec au plus un site fonctionnel devient importante quand le degré de polymérisation moyen est inférieur à une valeur seuil (e.g. 20 ou 30). La polymérisation radicalaire contrôlée permet, elle, de réduire, voire inhiber, la formation de ces oligomères à zéro ou un site fonctionnel qui dégradent les performances en application.

Un but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs.

- 25 Un autre but de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs en l'absence de source UV.

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs à partir de tous types de monomères.

- 30 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères à blocs ne contenant pas d'impuretés métalliques néfastes à leur utilisation.

- Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de copolymères à blocs, lesdits polymères étant fonctionnalisés en bout de chaîne.

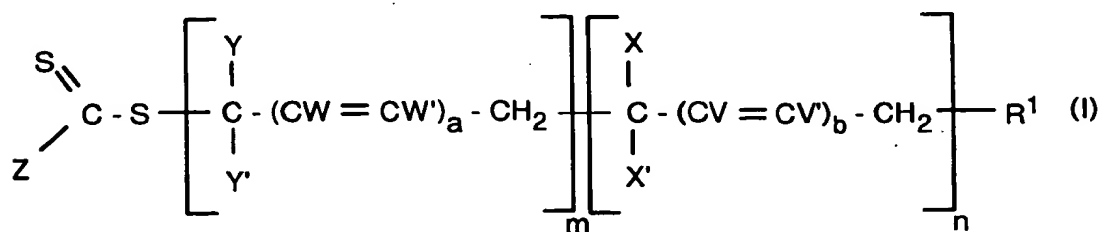
35

Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse de polymères et de copolymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

5 Un autre but est de proposer un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse d'oligomères présentant un taux de fonctions constant de chaîne à chaîne.

Dans ce but, l'invention concerne un procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (I) :

10



dans laquelle :

15

- R¹ représente :

- . un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou
- . un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué aromatique, ou
- . un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement aromatique ou substitué,

20

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes du type : alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-O₂CR), carbamoyl (-CONR₂), cyano (-CN), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maleimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyl, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyl, S-aryl, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

25

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- . une chaîne polymère,

30

- Z est un cycle éventuellement substitué comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe C(=S)-S- de la formule (I), les autres atomes dudit cycle ayant un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote lié à C(=S)-S-,

- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

5 - X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi : R^3 , OR^3 , $OCOR^3$, $NHCOH$, OH , NH_2 , NHR^3 , $N(R^3)_2$, $(R^3)_2N^+O^-$, $NHCOR^3$, CO_2H , CO_2R^3 , CN , $CONH_2$, $CONHR^3$ ou $CONR^3_2$, dans lesquels R^3 est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

10

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

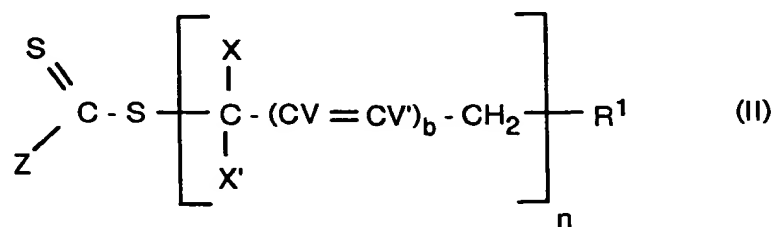
- m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

15

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,
- un composé précurseur de formule générale (II) :

20



dans laquelle Z, X, X', V, V' et R¹ ont la même signification et b et n la même valeur que précédemment,

- un initiateur de polymérisation radicalaire.

25

Le procédé selon l'invention consiste donc à mettre en contact un initiateur de polymérisation radicalaire, un monomère éthyléniquement insaturé et un précurseur de formule générale (II).

30

L'initiateur de polymérisation radicalaire peut être choisi parmi les initiateurs classiquement utilisés en polymérisation radicalaire. Il peut s'agir par exemple d'un des initiateurs suivants :

- les peroxydes d'hydrogène tels que : l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, l'hydroperoxyde de cumène, le t-butyl-peroxyacétate, le t-butylperoxybenzoate, le t-

butylperoxyoctoate, le t-butylperoxynéodécanoate, le t-butylperoxyisobutyrate, le peroxyde de lauroyle, le t-amylperoxypivalate, le t-butylperoxypivalate, le peroxyde de dicumyl, le peroxyde de benzoyle, le persulfate de potassium, le persulfate d'ammonium,

5 - les composés azoïques tels que : le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-butanenitrile), le 4,4'-azobis(4-acide pentanoïque), le 1,1'-azobis(cyclohexane-carbonitrile), le 2-(t-butylazo)-2-cyanopropane, le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(1,1)-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide, le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-hydroxyéthyl]-propionamide, le dichlorure de 2,2'-azobis(N,N'-
10 diméthylèneisobutyramidine), le dichlorure de 2,2'-azobis (2-amidinopropane), le 2,2'-azobis (N,N'-diméthylèneisobutyramide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)-2-hydroxyéthyl] propionamide), le 2,2'-azobis(2-méthyl-N-[1,1-bis(hydroxyméthyl)éthyl] propionamide), le 2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl) propionamide], le 2,2'-azobis(isobutyramide) dihydrate,

15 - les systèmes redox comportant des combinaisons telles que :

. les mélanges de peroxyde d'hydrogène, d'alkyle, peresters, percarbonates et similaires et de n'importe lequel des sels de fer, de sels titaneux, formaldéhyde sulfoxyate de zinc ou formaldéhyde sulfoxyate de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates, perborates ou perchlorates de métaux alcalins ou d'ammonium
20 en association avec un bisulfite de métal alcalin, tel que le métabisulfite de sodium, et des sucres réducteurs,

. les persulfates de métal alcalin en association avec un acide arylphosphinique, tel que l'acide benzène phosphonique et autres similaires, et des sucres réducteurs.

De préférence, la quantité d'initiateur à utiliser est déterminée de manière à ce que
25 la quantité de radicaux générés soit d'au plus 25 % en mole par rapport à la quantité de composé (II), encore plus préférentiellement d'au plus 15 % en mole.

Comme monomère éthyléniquement insaturé, on utilise plus spécifiquement selon l'invention les monomères choisis parmi le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le
30 chloroprène, les esters (méth)acryliques, les esters vinyliques et les nitriles vinyliques.

Le butadiène et le chloroprène correspondent au cas où a et b =1 dans les formules (I), (II) et la formule du monomère précédemment donnée.

Par esters (méth)acryliques, on désigne les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique avec les alcools en C₁-C₁₂ hydrogénés ou fluorés, de préférence en C₁-
35 C₈. Parmi les composés de ce type, on peut citer : l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

Les nitriles vinyliques incluent plus particulièrement ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone, comme en particulier l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Il est à noter que le styrène peut être remplacé en totalité ou en partie par des dérivés tels que l'alphaméthylstyrène ou le vinyltoluène.

5 Les autres monomères éthyléniquement insaturés, utilisables seuls ou en mélanges, ou copolymérisables avec les monomères ci-dessus sont notamment :

- les esters vinyliques d'acide carboxylique comme l'acétate de vinyle, le Versatate® de vinyle, le propionate de vinyle,

- les halogénures de vinyle,

10 - les acides mono- et di- carboxyliques insaturés éthyléniques comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les mono-alkylesters des acides dicarboxyliques du type cité avec les alcanols ayant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et leurs dérivés N-substitués,

15 - les amides des acides carboxyliques insaturés comme l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide ou méthacrylamide, les N-alkylacrylamides.

- les monomères éthyléniques comportant un groupe acide sulfonique et ses sels alcalins ou d'ammonium par exemple l'acide vinylsulfonique, l'acide vinyl-benzène sulfonique, l'acide alpha-acrylamido méthylpropane-sulfonique, le 2-sulfoéthylène-méthacrylate,

20 - les amides de la vinylamine, notamment le vinylformamide ou le vinylacétamide,

25 - les monomères éthyléniques insaturés comportant un groupe amino secondaire, tertiaire ou quaternaire, ou un groupe hétérocyclique contenant de l'azote tel que par exemple les vinylpyridines, le vinylimidazole, les (méth)acrylates d'aminoalkyle et les (méth)acrylamides d'aminoalkyle comme le diméthylaminoéthyl(méth)acrylate, le ditertiobutylaminoéthyl(méth)acrylate, le diméthylamino(méth)acrylamide. Il est de même possible d'utiliser des monomères zwitterioniques comme par exemple l'acrylate de sulfopropyl(diméthyl)aminopropyle.

30 Pour la préparation des copolymères de formule (I) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = NH_2$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

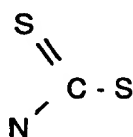
35 Pour la préparation des copolymères de formule (I) pour lesquels $Y = H$ et $Y' = OH$, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le copolymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Les types et quantités de monomères copolymérisables mis en oeuvre selon la présente invention varient en fonction de l'application finale particulière à laquelle est

destiné le polymère à blocs. Ces variations sont bien connues et peuvent être facilement déterminées par l'homme du métier.

Pour que le polymère de formule générale (I) soit un polymère à blocs, le composé "précurseur" de formule générale (II) doit être un polymère. Donc, n est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 5. Les unités monomères de ce polymère peuvent être identiques ou différentes.

La caractéristique essentielle de l'invention tient à la nature de ce précurseur de formule générale (II). Ce précurseur (II) fait partie de la famille des dithiocarbamates dont la fonction est :



Dans la formule (II) de ce précurseur, l'atome d'azote de la fonction dithiocarbamate doit faire partie d'un cycle et les autres atomes dudit cycle doivent présenter un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote de la fonction dithiocarbamate.

Ce cycle Z comprenant l'azote de la fonction dithiocarbamate peut être de différentes natures du moment qu'il existe un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote.

Compte-tenu du procédé, les polymères multi-bloc de formule (I) présentent les mêmes caractéristiques pour ce qui concerne le cycle Z.

Dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone.

Ce cycle carboné peut comprendre au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle à -C(=S)-S- ; cet hétéroatome peut être choisi parmi O, S, N et/ou P. Il s'agit de préférence de O ou N.

Le cycle Z peut être un cycle aromatique ou hétéroaromatique.

Le cycle Z peut être fonctionnalisé et comprendre au moins un des groupes fonctionnels suivants : carbonyle (C=O), SO₂, POR, R représentant un groupe alkyl, aryl, OR', SR', NR'R" avec R' et R" représentant un groupe alkyle ou aryle. De préférence, le groupe fonctionnalisé est carbonyle.

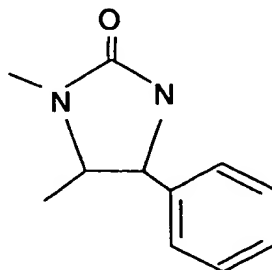
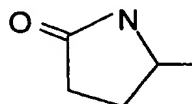
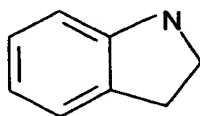
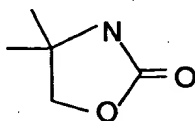
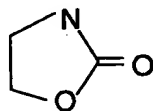
Il est également préférable que le groupe fonctionnalisé soit directement lié à l'azote de la fonction dithiocarbamate.

Le cycle Z peut être substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyle ou aryloxy-carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-

O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle, arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR), S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.

Le cycle Z peut également être substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué par l'un des groupes précédents. Dans ce dernier cas, et selon une variante préférée, le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.

Le cycle Z est de préférence choisi parmi l'un des cycles suivants :



En ce qui concerne le substituant R¹ des composés de formule (I) et (II), il représente de préférence :

- un groupe de formule $CR^1R^2R^3$, dans laquelle :

. R^1 , R^2 et R^3 représentent des groupes (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus,

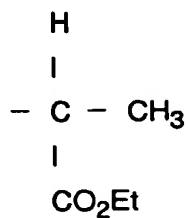
ou

. $R^1 = R^2 = H$ et R^3 est un groupe aryle, alcène ou alcyne,

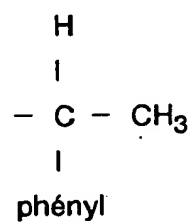
5 - ou un groupe $-COR^4$ dans lequel R^4 représente un groupe (i), (ii) ou (iii) tels que définis ci-dessus.

Il peut notamment être choisi parmi les groupes suivants :

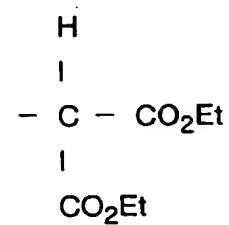
10



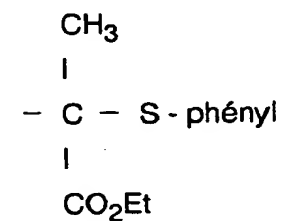
15



20

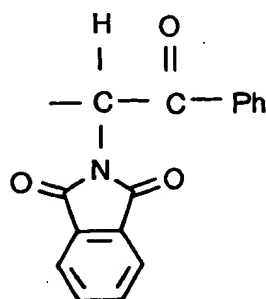


25

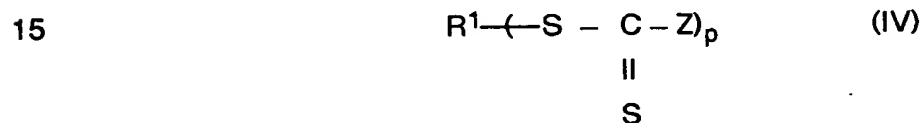
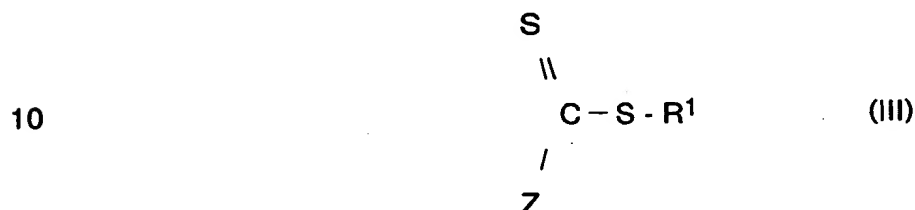


30

12



Le polymère précurseur (II) peut être issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$ par mise en contact dudit monomère avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (III) ou (IV) :

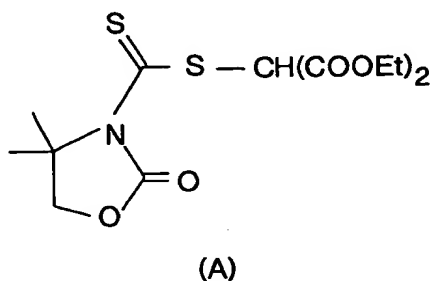


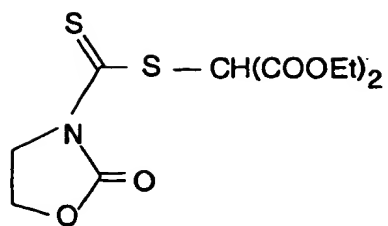
p étant compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

20 Dans les formules générales (III) ou (IV), les symboles Z et R^1 ont la même signification que précédemment. Les préférences quant à ses symboles sont les mêmes que ci-dessus.

Parmi les composés de formule (IV), lorsque $p = 2$, R^1 peut être choisi parmi les groupes - CH_2 - phényl - CH_2 - ou - $(CH_2)_q$ -, avec q compris entre 2 et 10.

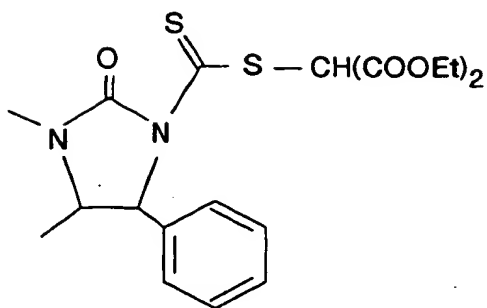
25 Selon les variantes préférées, le composé de formule (III) est choisi parmi ceux de formules (A) à (E) suivantes :





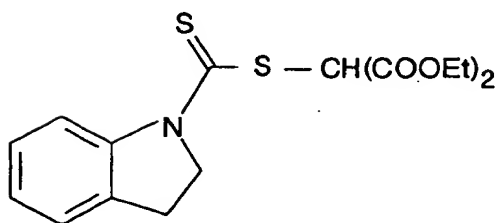
(B)

5



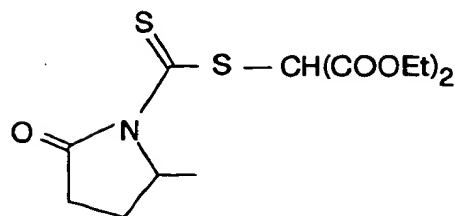
(C)

10



(D)

15



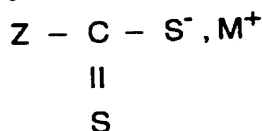
(E)

20





Ces composés (III) sont obtenus en général par réaction de l'amine correspondante sur CS₂ pour obtenir le sel :



Ce sel est ensuite mis en contact avec un dérivé halogéné Hal-R¹ pour donner le précurseur de formule (II).

Lors de la synthèse du polymère précurseur de formule (II), les initiateurs de polymérisation radicalaire et les monomères éthyléniquement insaturés sont du type de ceux précédemment cités.

Le procédé complet de synthèse d'un polymère à blocs de formule (I) selon l'invention peut donc consister à :

(1) synthétiser un polymère par mise en contact d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule : CXX' (= CV - CV')_b = CH₂, d'un initiateur de polymérisation radicalaire et d'un composé de formule (III) ou (IV),

(2) utiliser ce polymère obtenu à l'étape (1) en tant que précurseur de formule générale (II) pour préparer un polymère dibloc par mise en contact avec un nouveau monomère éthyléniquement insaturé de formule : CYY' (= CW - CW')_a = CH₂ et un initiateur de polymérisation radicalaire,

Cette étape (2) peut être répétée autant de fois que voulu avec de nouveaux monomères pour synthétiser de nouveaux blocs et obtenir un polymère multibloc.

Comme indiqué précédemment, pour la préparation des précurseurs de formule (II) pour lesquels X = H et X' = NH₂, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les amides de la vinylamine, par exemple le vinylformamide ou le vinylacétamide. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

De même, pour la préparation des précurseurs de formule (II) pour lesquels X = H et X' = OH, on utilise de préférence à titre de monomères éthyléniquement insaturés les esters vinyliques d'acide carboxylique, comme par exemple l'acétate de vinyle. Puis le polymère obtenu est hydrolysé à pH acide ou basique.

Selon ce principe, l'invention concerne donc également un procédé de préparation de polymères multiblocs, dans lequel on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé précédemment décrit en utilisant :

- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
- à la place du composé précurseur de formule (II) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.

Si on répète la mise en oeuvre une fois, on obtiendra un polymère tribloc, si on le répète une deuxième fois, on obtiendra un polymère "quadribloc", et ainsi de suite. De cette manière, à chaque nouvelle mise en oeuvre, le produit obtenu est un polymère à blocs présentant un bloc polymère supplémentaire.

5 Donc, pour la préparation de polymères multiblocs, le procédé consiste à répéter plusieurs fois la mise en oeuvre du procédé précédent sur le polymère à blocs issu de chaque mise en oeuvre précédente avec des monomères différents.

10 Selon ce procédé de préparation de polymères multiblocs, lorsque l'on souhaite obtenir des polymères à blocs homogènes et non à gradient de composition, et si toutes les polymérisations successives sont réalisées dans le même réacteur, il est essentiel que tous les monomères utilisés lors d'une étape aient été consommés avant que la polymérisation de l'étape suivante ne commence, donc avant que les nouveaux monomères ne soient introduits.

15 Les composés de formule (IV) sont particulièrement intéressants car ils permettent de faire croître une chaîne polymère sur au moins deux sites actifs. Avec ce type de composé, il est possible d'économiser des étapes de polymérisation pour obtenir un copolymère à n blocs.

20 Ainsi, si p vaut 2, le premier bloc est obtenu par polymérisation d'un monomère M1 en présence du composé de formule (IV). Ce premier bloc peut ensuite croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un deuxième monomère M2. Un copolymère tribloc est obtenu. Ce copolymère tribloc peut, lui-même, croître à chacune de ses extrémités par polymérisation d'un troisième monomère M3. Ainsi, un copolymère "pentabloc" est obtenu en seulement trois étapes.

25 Si p est supérieur à 2, le procédé permet d'obtenir des homopolymères ou des copolymères à blocs dont la structure est "multi-bras" ou hyperbranchée.

30 La polymérisation est mise en oeuvre selon toute méthode connue de l'homme du métier. Elle peut être réalisée en masse, en solution ou en émulsion. La température peut varier entre la température ambiante et 150°C selon la nature des monomères utilisés. Le procédé est mis en oeuvre en l'absence de source UV.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à des polymères à blocs présentant un indice de polydispersité faible.

Il permet également de contrôler la masse moléculaire des polymères.

35

L'invention concerne donc aussi les polymères à blocs susceptibles d'être obtenus par le procédé précédent.

Ces polymères présentent, en général, un indice de polydispersité (I_p) d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

Les polymères à blocs préférés sont ceux présentant au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :

- 5 - polystyrène/polyacrylate de méthyle
- polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
- polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
- polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
- 10 - polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

Enfin, le procédé de synthèse des polymères précurseurs de formule générale (II) permet également de synthétiser des polymères présentant un faible indice de polydispersité. Ces polymères précurseurs présentent, en général, un indice de polydispersité d'au plus 2, de préférence d'au plus 1,5.

De préférence, n est supérieur ou égal à 6.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

20 EXEMPLES

1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS PRÉCURSEURS DE FORMULE (III)

Exemple 1.1 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (A)

25

Dans un ballon, on dissout 17,8 g de 2-amino-2-méthyl-1-propanol dans 100 ml d'une solution 0,1M d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. On ajoute ensuite 24 ml de diéthylcarbonate et la solution obtenue est agitée pendant 24 heures. Le solvant est alors évaporé. Après séchage, on obtient 17,26 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone avec un rendement de 75 %.

30

On lave 5,28 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. On l'ajoute à un mélange THF/DMSO (100 ml THF/100 ml DMSO). Cette solution est refroidie à 0°C. On y ajoute 11,5 g de 5,5-diméthyl-2-oxazolidone obtenue à l'issue de la première étape. Le système de refroidissement est interrompu et le milieu réactionnel est agité pendant 1h30, il apparaît alors un précipité blanc. La température est de nouveau portée à 0°C et 1 équivalent de CS₂ (7,6 g) est ajouté. La solution se colore en rouge et l'agitation est maintenue jusqu'à ce que le milieu réactionnel soit parfaitement limpide (environ 3 heures). La solution est alors reprise par de l'eau et extraite au dichlorométhane.

35

La phase aqueuse est récupérée et additionnée par 50 ml d'éthanol et 16,2 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue toute la nuit à température ambiante et la solution jaune obtenue est concentrée sous vide avant d'être reprise par une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Enfin, elle est extraite par de l'éther.

On isole 7,9 g de dithiocarbamate de formule (A) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.2 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (B)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % par du pentane. Il est ensuite introduit dans un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute ensuite 4,35 g d'oxazolidone et la solution est agitée une heure à température ambiante. Un précipité blanc apparaît.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à -20°C et on ajoute 3,6 ml de CS_2 . La solution se colore en orange. Elle est agitée 10 min à -20°C puis 2 heures à 0°C . Le milieu réactionnel est de nouveau refroidi à -20°C et on ajoute 4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée 10 min à -20°C , 1 heure à 0°C et 1 heure à température ambiante.

Le milieu réactionnel est repris par de l'éther et la phase organique est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium.

On isole 2,6 g de dithiocarbamate de formule (B) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 23 %.

Exemple 1.3 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (C)

On mélange 66 g d'éphédrine à 72 g d'urée. Le mélange est chauffé à 170°C pendant 30 minutes puis à 200°C pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute 200 ml d'eau. Le précipité blanc qui se forme est filtré et lavé avec une solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique, puis recristallisé dans l'éthanol. On obtient 28 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone avec un rendement de 37 %.

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane et on ajoute un mélange THF/DMSO (200 ml THF / 200 ml DMSO). On ajoute 9,5 g de 1,5-diméthyl-4-phényl-2-imidazolidone précédemment obtenue et la solution est agitée une heure à température ambiante. Le milieu réactionnel est alors refroidi à 0°C et on y ajoute 3 ml de CS_2 . La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et extrait par du dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol, puis 4 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 2 heures et le milieu réactionnel est repris par de l'acétate d'éthyle. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 4,5 g de dithiocarbamate de formule (C) par chromatographie sur colonne. Le rendement est de 42 %.

Exemple 1.4 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (D)

On lave 2,6 g d'hydruure de sodium à 50 % avec du pentane, puis on ajoute un mélange THF/DMSO (50 ml THF / 50 ml DMSO). On ajoute ensuite 5,5 ml d'indoline au mélange et la solution est agitée 1 heure à température ambiante.

Elle est ensuite refroidie à 0°C et on y ajoute 3,6 ml de CS₂. La solution devient orange. Elle est agitée à 0°C pendant 2 heures. Le milieu réactionnel est repris par 100 ml d'eau et lavé au dichlorométhane.

La phase aqueuse est récupérée et on ajoute 100 ml d'éthanol et 6,4 ml de chloromalonate de diéthyle. La solution est agitée pendant 2 heures, puis reprise par de l'éther. La phase organique ainsi obtenue est lavée par de l'eau, puis par une solution saturée en chlorure de sodium avant d'être concentrée.

On isole 11 g de dithiocarbamate de formule (D) par chromatographie sur colonne sous forme de cristaux jaunes. Le rendement est de 79 %.

Exemple 1.5 : Synthèse du dithiocarbamate de formule (E)

On ajoute 1 g de 5-méthyl-2-pyrrolidinone dans 20 ml d'un mélange 1/1 THF/DMSO. On y ajoute 0,56 g de potasse, puis 1 ml d'eau et 0,6 ml de CS₂. Le milieu réactionnel est agité pendant 1 heure ; la solution devient rouge-noir.

Elle est refroidie à 0°C et on ajoute 1 ml de chloromalonate de diéthyle. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à 0°C puis pendant 2 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est repris par de l'eau et extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est récupérée et lavée par de l'eau, puis par une solution concentrée en chlorure de sodium avant d'être concentrée sous vide.

On isole 0,86 g de dithiocarbamate de formule (E) par chromatographie sur colonne sous forme d'huile jaune. Le rendement est de 26 %.

2. PREPARATION DES HOMOPOLYMERES

Exemple 2.1 : homopolymère de styrène

- 5 On introduit dans un ballon de 10 ml :
- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
 - 40 mmol de styrène (4,16 g).

La température est portée à 95°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 12 heures au cours desquelles on additionne 0,02
10 mmol de peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

Le polymère est récupéré par évaporation des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène.

L'analyse par G.P.C. de l'homopolymère précédemment obtenu permet de
15 mesurer sa masse moyenne en nombre M_n . Elle permet également de mesurer sa masse moyenne en poids (M_w) et donc l'indice de polydispersité I_p , correspondant au rapport de M_w sur M_n .

Les résultats sont les suivants :

- taux de conversion : 43 %,
- 20 - masse moléculaire moyenne $M_n = 3500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

Exemple 2.2 : homopolymère d'acrylate de méthyle

- 25 On introduit dans un ballon :
- 1 mmol de dithiocarbamate de formule (A) (0,35 g), et
 - 40 mmol d'acrylate de méthyle (3,44 g).

La température est portée à 80°C et on ajoute 0,03 mmol de peroxyde de lauroyle (12,8 mg). La polymérisation dure 6 heures au cours desquelles on ajoute 0,02 mmol de
30 peroxyde de lauroyle toutes les deux heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par G.P.C. en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 77 %,
- 35 - masse moléculaire moyenne $M_n = 3000$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,1$.

Exemple 2.3 : homopolymère de styrène/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 5,504 g de styrène,
- 5 - 0,231g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,4 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 0,9 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. La polymérisation dans les différents tubes est arrêtée à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1.

15

Tableau 1

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
63	6,6	770	(*)
126	14,4	1260	(*)
240	27,4	1700	1,2
359	37,2	2200	1,2
1443	80,0	4400	1,2

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour ces échantillons.

20

Exemple 2.4 : homopolymère d'acrylate d'éthyle/cinétique de polymérisation

Une solution mère est préparée en mélangeant :

- 25 - 5,533 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,241g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 11,3 mg d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Des aliquotes d'environ 10 g de cette solution sont répartis dans des tubes et portés à 70°C. Les polymérisations dans les tubes sont arrêtées à des temps différents par refroidissement et introduction de 4 ml de toluène contenant 25 mg d'hydroquinone.

30

Pour chaque tube, le polymère est récupéré par évaporation du toluène et du monomère résiduel ; il est analysé par GPC en milieu THF. Les masses sont données en équivalents polystyrène. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

5

Tableau 2

Temps (min)	Conversion (%)	Mn	Ip
31	1,9	323	(*)
49	15,6	2100	1,7
101	50,6	4300	1,6
150	63,5	5300	1,5
211	77,2	5900	1,6

(*) : une partie de la distribution de masses est hors calibration ; le calcul de l'indice de polydispersité n'est donc pas possible pour cet échantillon.

10

Exemple 2.5 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,2 mg de peroxyde de lauroyle.

15

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

20

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,1 %,
- masse moléculaire moyenne Mn = 8500 ,
- indice de polydispersité Ip = 1,3.

25

Exemple 2.6 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 84,5 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle.

30

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 5,0 mg après 2 heures,
- 3,8 mg après 4 heures.

5

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,5 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 10\,700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

10

Exemple 2.7 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

15

- 1,82 g d'acétate de vinyle,
- 85,1 mg de dithiocarbamate de formule (B), et
- 8,8 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

20

- 8,1 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

25

- taux de conversion : 59,2 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4600$,
- indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

Exemple 2.8 : homopolymère de styrène

30

On introduit dans un ballon :

- 2,24 g de styrène,
- 0,113 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,5 mg de peroxyde de lauroyle. La température est portée à 110°C. La réaction

35

dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,7 mg après 2 heures,
- 3,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 98,0 %,
- 5 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7600$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Exemple 2.9 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

10 On introduit dans un ballon :

- 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,115 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 4,3 mg de peroxyde de lauroyle.

15 La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,6 mg après 2 heures,
- 4,9 mg après 4 heures.

20 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 95,2 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 8600$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

25 Exemple 2.10 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

- 1,84 g d'acétate de vinyle,
- 0,112 g de dithiocarbamate de formule (C), et
- 30 - 8,3 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 8,8 mg après 2 heures,
- 8,0 mg après 4 heures.

35

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 33 %,

- masse moléculaire moyenne $M_n = 2500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

5 Exemple 2.11 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 2,23 g de styrène,
- 95,1 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 10 - 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,2 mg après 2 heures,
- 3,9 mg après 4 heures.

15

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 97,6 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 6800$,
- 20 - indice de polydispersité $I_p = 2,0$.

Exemple 2.12 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 25 - 2,15 g d'acrylate d'éthyle,
- 98,7 mg de dithiocarbamate de formule (D), et
- 4,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 30 - 4,5 mg après 2 heures,
- 4,1 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 35 - taux de conversion : 91,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 7900$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,6$.

Exemple 2.13 : homopolymère de styrène

On introduit dans un ballon :

- 5 - 2,23 g de styrène,
- 87 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 110°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 10 - 4,6 mg après 2 heures,
- 4,6 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 15 - taux de conversion : 97,1 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 8300$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

Exemple 2.14 : homopolymère d'acrylate d'éthyle

On introduit dans un ballon :

- 20 - 2,13 g d'acrylate d'éthyle,
- 88,5 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 4,0 mg de peroxyde de lauroyle.

25 La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 4,5 mg après 2 heures,
- 4,5 mg après 4 heures.

30 Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,4 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 9700$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

Exemple 2.15 : homopolymère d'acétate de vinyle

On introduit dans un ballon :

- 5 - 1,83 g d'acétate de vinyle,
- 97,4 mg de dithiocarbamate de formule (E), et
- 8,1 mg de peroxyde de lauroyle.

La température est portée à 80°C. La réaction dure 24 heures au cours desquelles plusieurs ajouts de peroxyde de lauroyle sont réalisés :

- 10 - 8,5 mg après 2 heures,
- 8,3 mg après 4 heures.

Le polymère est récupéré par évaporation sous vide des traces de monomère résiduel et analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 15 - taux de conversion : 23,4 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 2100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,35$.

3 - SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS DE FORMULE (I)

20

Exemple 3.1 : copolymère à blocs p(AEt-b-St)

On prépare une solution mère à partir de :

- 25 - 4,01 g d'acrylate d'éthyle,
- 0,176 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 8,8 mg d'AIBN.

On introduit 1,06 g de cette solution dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

30

Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- 35 - taux de conversion : 81,5 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 7300$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

On introduit dans le ballon :

- 2,08 g de styrène, et

- 4,4 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

5 Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 93,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 20\,100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,2$.

10 Exemple 3.2 : copolymère à blocs p(AEt-b-AVM)

On introduit 1,38 g de la solution mère préparée pour l'exemple 3.1 dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

15

Une petite fraction du polymère obtenu est prélevée et analysée en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 72,4 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 5100$,
- 20 - indice de polydispersité $I_p = 1,4$.

On introduit dans le ballon :

- 1,72 g d'acétate de vinyle, et
- 4,2 mg d'AIBN.

25

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 15,6 %,
- 30 - masse moléculaire moyenne $M_n = 7200$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,5$.

Exemple 3.3 : copolymère à blocs p(St-b-AEt)

35 On prépare une solution mère à partir de :

- 4,01 g de styrène,
- 0,168 g de dithiocarbamate de formule (A), et
- 8,3 mg d'AIBN.

1,00 g de cette solution est prélevé et introduit dans un ballon. La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 24 heures au bout desquelles les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation.

5 On prélève une petite fraction du polymère obtenu on l'analyse en GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 86,9 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 4500$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,3$.

10

On introduit dans le ballon :

- 1,92 g d'acrylate d'éthyle, et
- 3,7 mg d'AIBN.

La température est portée à 70°C. La polymérisation dure 40 heures.

15

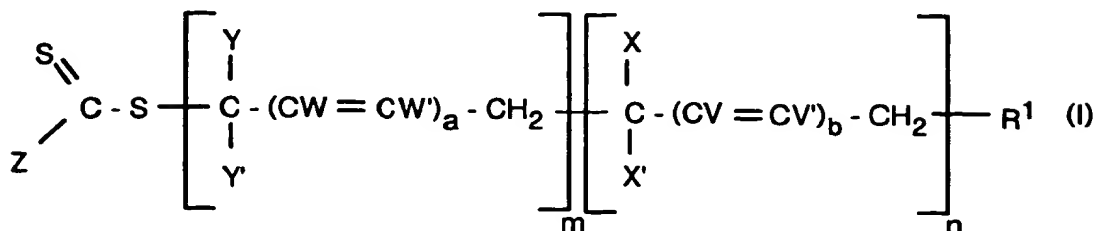
Les traces de monomère résiduel sont éliminées par évaporation et le copolymère est analysé par GPC en milieu THF et en équivalents polystyrène :

- taux de conversion : 94,8 %,
- masse moléculaire moyenne $M_n = 14\ 100$,
- indice de polydispersité $I_p = 1,7$.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de polymères à blocs de formule générale (I) :



dans laquelle :

- R¹ représente :

. un groupe (i) alkyle, acyle, aryle, alcène ou alcyne éventuellement substitué, ou

. un cycle (ii) carboné, saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique, ou

. un hétérocycle (iii), saturé ou non, éventuellement substitué ou aromatique,

ces groupes et cycles (i), (ii) et (iii) pouvant être substitués par des groupes

phényles substitués, des groupes aromatiques substitués ou des groupes :

alkoxycarbonyle ou aryloxy carbonyle (-COOR), carboxy (-COOH), acyloxy (-

O₂CR), carbamoyle (-CONR₂), cyano (-CN), alkylcarbonyle, alkylarylcarbonyle,

arylcarbonyle, arylalkylcarbonyle, phtalimido, maléimido, succinimido, amidino,

guanidimo, hydroxy (-OH), amino (-NR₂), halogène, allyle, époxy, alkoxy (-OR),

S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique

tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques, les sels alcalins d'acide

sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants

cationiques (sels d'ammonium quaternaires),

R représentant un groupe alkyle ou aryle,

- Z est un cycle éventuellement comprenant un atome d'azote par lequel Z est lié au groupe C(=S)-S- de la formule (I), les autres atomes dudit cycle ayant un effet électro-attracteur sur le doublet de l'azote lié à C(=S)-S-,

- V, V', W et W', identiques ou différents, représentent : H, un groupe alkyle ou un halogène,

- X, X', Y et Y', identiques ou différents, représentent H, un halogène ou un groupe choisi parmi R³, OR³, OCOR³, NHCOH, OH, NH₂, NHR³, N(R³)₂, (R³)₂N⁺O⁻, NHCOR³, CO₂H, CO₂R³, CN, CONH₂, CONHR³ ou CONR³₂, dans lesquels R³

est choisi parmi les groupes alkyle, aryle, aralkyle, alkaryle, alcène ou organosilyle, éventuellement perfluorés et éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes carboxyle, époxy, hydroxyle, alkoxy, amino, halogène ou sulfonique,

5

- a et b, identiques ou différents, valent 0 ou 1,

- m et n, identiques ou différents, sont supérieurs ou égaux à 1, et lorsque l'un ou l'autre est supérieur à 1, les motifs unitaires répétitifs sont identiques ou différents,

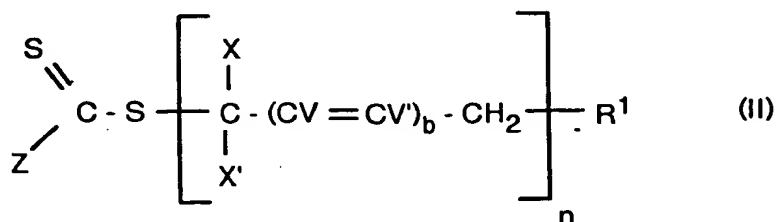
10

procédé dans lequel on met en contact :

- un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CYY' (= CW - CW')_a = CH_2$,

15

- un composé précurseur de formule générale (II) :



dans laquelle Z, X, X', V, V' et R¹ ont la même signification, et b et n la même valeur, que précédemment,

20

- un initiateur de polymérisation radicalaire.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z est un cycle à base d'atomes de carbone

25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cycle Z comprend au moins un autre hétéroatome que l'azote qui lie le cycle Z à -C(=S)S, cet hétéroatome étant choisi parmi O, S, N et/ou P.

30

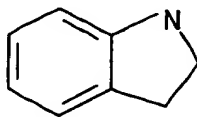
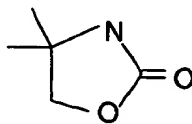
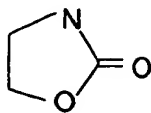
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z est un cycle aromatique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z comprend au moins un des

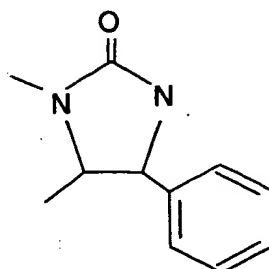
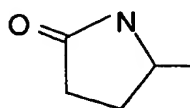
groupes fonctionnels suivants : carbonyle ($C=O$), SO_2 , POR, R représentant un groupe alkyle, aryle, OR' , SR' , $NR'R''$ avec R' et R'' représentant un groupe alkyle ou aryle.

- 5 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z est substitué par au moins l'un des groupes suivants : alkyle, aryle, alkoxy-carbonyl ou aryloxy-carbonyl ($-COOR$), carboxy ($-COOH$), acyloxy ($-O_2CR$), carbamoyl ($-CONR_2$), cyano ($-CN$), alkyl-carbonyl, alkylaryl-carbonyl, aryl-carbonyl, arylalkyl-carbonyl, phthalimido, maléimido, succinimido, amidino, guanidino, hydroxy ($-OH$), amino ($-NR_2$), halogène, allyle, époxy, alkoxy ($-OR$),
- 10 S-alkyle, S-aryle, des groupes présentant un caractère hydrophile ou ionique tels que les sels alcalins d'acides carboxyliques ou les sels alcalins d'acide sulfonique, les chaînes polyoxyde d'alkylène (POE, POP), les substituants cationiques (sels d'ammonium quaternaires), R représentant un groupe alkyle ou aryle.
- 15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z est substitué par au moins un cycle carboné ou un hétérocycle, éventuellement aromatique et/ou substitué.
- 20 8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que, dans les composés de formule (I) et (II), le cycle Z et son substituant cyclique ont deux atomes communs.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycle Z est choisi parmi l'un des cycles suivants :

25

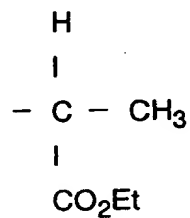


30

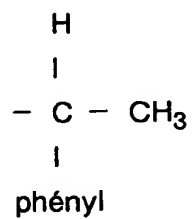


- 5 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R¹ est choisi parmi les groupements :

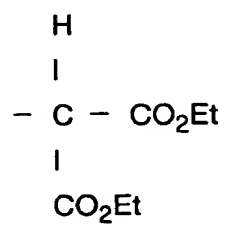
10



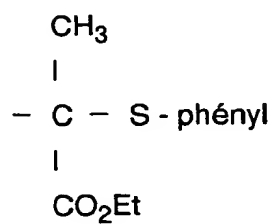
15



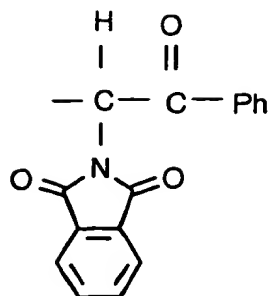
20



25



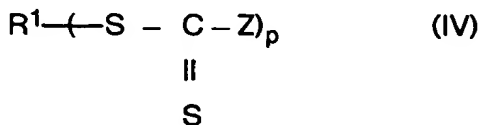
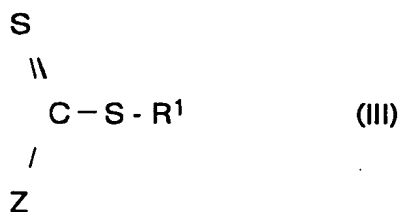
30



11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère éthyléniquement insaturé est choisi parmi : le styrène ou ses dérivés, le butadiène, le chloroprène, les esters (méth)acryliques, et les nitriles vinyliques.

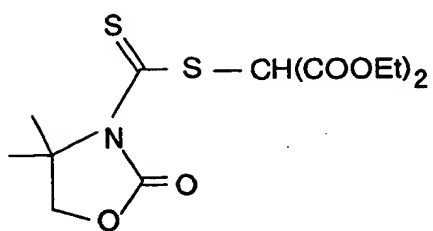
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé précurseur de formule générale (II) est un polymère, et en ce que ledit polymère est issu de la polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé de formule :

$\text{CXX}' (= \text{CV} - \text{CV}')_b = \text{CH}_2$ au cours de laquelle ledit monomère est mis en contact avec un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule générale (III) ou (IV) :



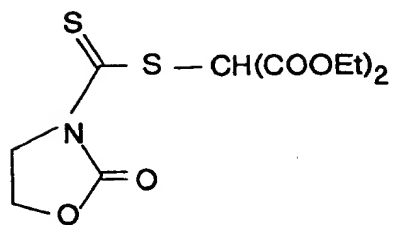
p étant compris entre 2 et 10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule (III) est choisi parmi les composés de formules suivantes :



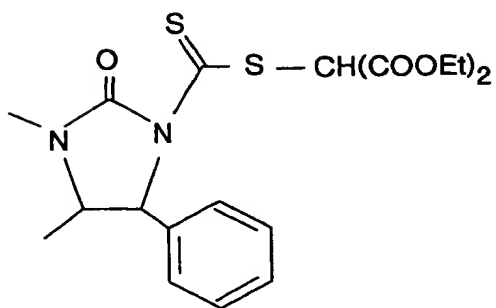
(A)

5



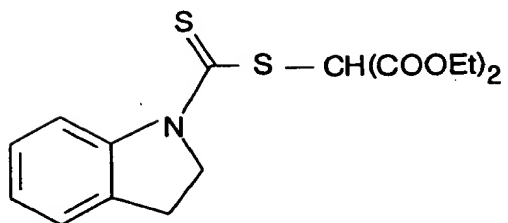
(B)

10



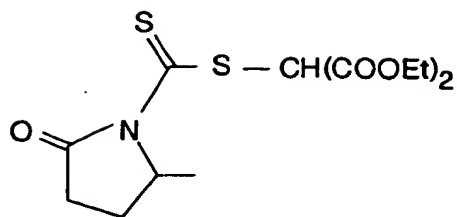
(C)

15



(D)

20



(E)

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre en l'absence de source UV.
15. Procédé de préparation de polymères multiblocs, caractérisé en ce qu'on répète au moins une fois la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 14 en utilisant :
- des monomères différents de la mise en oeuvre précédente, et
 - à la place du composé précurseur de formule (II) le polymère à blocs issu de la mise en oeuvre précédente.
16. Polymère à blocs susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14 ou 15.
17. Polymère à blocs selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.
18. Polymère à blocs selon la revendication 16 ou 17, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.
19. Polymère à blocs selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il présente au moins deux blocs polymères choisis parmi les associations suivantes :
- polystyrène/polyacrylate de méthyle
 - polystyrène/polyacrylate d'éthyle,
 - polystyrène/polyacrylate de tertiobutyle,
 - polyacrylate d'éthyle/polyacétate de vinyle,
 - polyacrylate de butyle/polyacétate de vinyle
 - polyacrylate de tertiobutyle/polyacétate de vinyle.

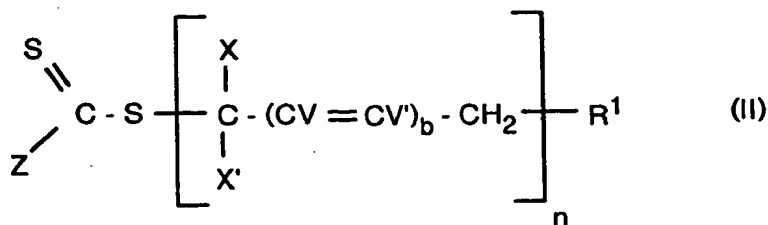
20. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé qui consiste à mettre en contact un monomère éthyléniquement insaturé de formule : $CXX' (= CV - CV')_b = CH_2$, un initiateur de polymérisation radicalaire et un composé de formule (III) ou (IV).

5 21. Polymère selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.

22. Polymère selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 1,5.

10

23. Composé de formule générale (II) :



15 , caractérisé en ce qu'il présente un indice de polydispersité d'au plus 2.